

**ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ ПНГ НА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Е.В.Мулява, С.Е.Покрова, В.В. Хасанов

Научный руководитель – д.т.н, профессор В.И. Ерофеев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время в связи с интенсивной добычей нефти и природного газа на многих месторождениях возникают острые проблемы с их сбором, подготовкой, стабилизацией и дальнейшей транспортировкой по нефте- и газопроводам или другими видами транспорта. Транспортировка «жирных газов» C₂-C₄ вместе с природным газом (метан), особенно в больших количествах более 5-7 % нежелательна и нецелесообразна [1-3]. В связи с этим проводятся интенсивные работы по разработке новых высокоэффективных процессов по глубокой химической переработке различных видов легкого углеводородного сырья: газообразных углеводородов C₂-C₄ (компоненты природных и попутных нефтяных газов) и газовых конденсатов в низшие олефины C₂-C₄, арены и высокооктановые компоненты моторных топлив [4-10].

Целью данной работы являлось исследование влияния модифицирования высококремнеземного цеолита Н-ЦКЕ-СФ 0,5–2 % кристаллогидратом молибдогидрогаллата аммонием на активность и селективность образования жидких углеводородов из пропан-бутановой фракции (ПБФ).

В работе использовали высококремнеземные цеолиты с силикатным модулем 45 (Н-ЦКЕ-СФ), синтезированные из щелочных алюмокремнегелей при 170-175 °С в гидротермальных условиях с использованием спиртовой фракции (побочный продукт производства капролактама) в качестве органической структурообразующей добавки [11], и промышленный цеолитсодержащий катализатор. Затем цеолитный порошок в Н-форме (Н-ЦКЕ-СФ) был модифицирован 0,5–2 % кристаллогидратом молибдогидрогаллата аммонием (0,5 %, 1 % и 2 % мас.). Исследования проводили на проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора (объем катализатора 6 см³) при температурах 525 – 600 °С, объемной скорости подачи ПБФ 240 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Состав ПБФ (мас. %): метан – 0,3; этан – 3,0; пропан – 80,9; бутаны – 12,4 %.

Качественный и количественный анализы продуктов реакции конверсии ПБФ и исходной ПБФ проводился на газовом хроматографе марки «Хроматек-Кристалл 5000М». Разделение газообразных продуктов проводили на кварцевой насадочной колонке (l= 3м, d= 3мм), наполненной 8% NaOH/Al₂O₃, на детекторе по теплопроводности. Разделение жидких продуктов происходило на капиллярной кварцевой колонке DB-1 (30 м x 0,25 мм x 0,5 мкм), определение веществ проводилось на пламенно-ионизационном детекторе, газ-носитель – гелий. Результаты исследования модифицированных цеолитных катализаторов представлены в таблице.

Таблица

Влияние температуры процесса на состав продуктов конверсии низших алканов C₃-C₄ на модифицированных цеолитных катализаторах при 240 ч⁻¹

Т, °С	Газовая фаза					Жидкая фаза								Σ Конв
	c ₂	c ₃₋₄	Алкены	%	c ₆	c ₇	c ₈	c ₉	c ₁₀	c ₁₁	C ₁₂₊	%		
Н-ЦКЕ-СФ														
525	26,9	21,5	46,3	5,1	63,5	2,7	35,7	35,6	3,3	11	11,2	0,6	36,5	71,6
550	31,6	22	38,9	7,0	56,2	5,3	21,5	23	3	20,9	24,4	2,2	43,8	78,7
575	33,7	20,7	35,1	10,0	53,7	0,7	13,1	29,1	4,1	23,7	26,4	2,2	46,3	78,6
600	36,2	19,4	30,1	13,5	49,9	5,7	20,1	19,7	2,5	20,1	28,2	3,7	50,1	85,6
Н-ЦКЕ-СФ + 0,5% ГПС (Н-Ga-Mo)														
525	24,4	19,6	50,9	4,8	61,6	2,2	17,8	39,1	4,58	18,5	19,6	1,4	38,4	69,7
550	29,4	20,4	42,8	6,9	61,2	3,6	17,4	40,7	4,82	16,5	20,5	1,9	38,8	82,3
575	32,8	19,9	36,8	9,8	53,4	6,9	31,1	27,2	2,04	20,8	20,6	2,9	46,6	80,7
600	33,6	18,1	32,6	13,2	48,8	4,5	16,8	25,9	2,77	17,7	26,9	5,8	51,2	83,9
Н-ЦКЕ-СФ + 1% ГПС (Н-Ga-Mo)														
525	21,9	18	54,6	4,9	66,9	1,2	19,4	37	3,6	16,2	20,2	2,4	33,1	64,5
550	24,3	18,5	50,7	6,0	56,7	0,8	23,9	40,4	3,7	12	18,6	1,2	43,3	72,0
575	29,2	18,4	41,6	9,9	55,5	1,6	15,7	26,8	3	22	29,2	1,8	44,5	77,3
600	30	16,9	39	13,4	54,6	3,1	33,8	33	2,9	10,6	14,6	2,1	45,4	78,9
Н-ЦКЕ-СФ + 2% ГПС (Н-Ga-Mo)														
525	26,1	19,7	46,4	7,1	60,1	1,2	21,1	34,1	3,7	18,6	20,2	1,2	39,9	72,7
550	30,3	20,8	38,5	9,6	55,7	1,2	27,4	41,2	3,3	11,6	14,4	1	44,3	78,9
575	32,3	19,9	34,6	12,4	55,7	3	25,7	33,8	2,6	16,9	16,9	1	44,3	80,9
600	31,7	17,5	34,5	16,0	55,4	4,2	40,1	29,5	2,1	11,2	11,9	0,7	44,6	81,0

Как следует из результатов исследования, степень конверсии ПБФ растет с увеличением температуры для всех образцов в диапазоне температур 525-600 °С. В основном, это вызвано увеличением выхода олефинов в газовой фазе и ароматических углеводородов в жидкой фазе.

Максимальный выход ароматических углеводородов из ПБФ наблюдается на катализаторе 0,5 % гетерополисоединения молибдогидрогаллата/99,5 % Н-ЦКЕ-СФ 600 °С и составляет 51,2 %. В газообразных

продуктах реакции с повышением температуры наблюдается общее уменьшение содержания предельных углеводородов (кроме метана) и увеличение содержания алкенов, что обусловлено преимущественным протеканием реакций дегидрирования, крекинга и дегидроокисления с образованием ароматических углеводородов [12-16]. Для всех образцов можно наблюдать повышение содержания олефинов с ростом температуры, что можно объяснить реакциями дегидрирования и крекинга алканов при повышении температуры, причем для модифицированных катализаторов выход олефинов меньше по сравнению с чистым образцом и растет с увеличением степени модификации. В результате на промышленном цеолитсодержащем образце получается меньше жидких ароматических углеводородов.

В сравнении с модифицированными катализаторами чистый H-ЦКЕ-СФ обладает большей селективностью по бензолу и нафталинам при высоких температурах реакции конверсии ПБФ. С повышением температуры процесса происходит увеличение выхода жидких продуктов конверсии для всех образцов, причем максимальный выход жидкой фазы (51,2 мас. %) наблюдается при температуре 600 °С для образца катализатора 0,5 % гетерополисоединения молибдогидрогаллата/H-ЦКЕ-СФ ГПС (0,5 % ГПС (H-Ga-Mo)/99,5 % H-ЦКЕ-СФ).

Таким образом, H-ЦКЕ-СФ, модифицированные 0,5 % 0,5 % ГПС (H-Ga-Mo), в сравнении с промышленным катализатором обладает большей селективностью в образовании ароматических углеводородов из ПБФ при высоких температурах. Изучение процессов превращения низших алканов C₃-C₄ в присутствии различных типов катализаторов крайне необходимы для создания наиболее эффективных каталитических систем и разработки технологий на их основе по переработке природного и попутного нефтяных газов в низшие олефины и жидкие углеводороды (арены).

Литература

1. Ерофеев В.И. Проблемы и перспективы развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России. // В Сб.: «Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения академика В.А. Обручева и 130-летию академика М.А.Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы. Том II; Томский политехнический университет; под ред. А. Ю. Дмитриева. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. Т. 2. С. 44–47.
2. Восмерилов А.В., Ерофеев В.И. Исследование каталитической активности Ga-содержащих цеолитов в процессе ароматизации низших алканов.// Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67. – Вып. 7. – С. 1152 – 1156.
3. Erofeev V.I., Adyaeva L.V. Transformations of straight-run Naphthas on Indium-modified pentasils.// Russ. J. Appl. Chem. 2003. V. 76. № 7. P. 1083–1088.
4. Trofimova A.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Lower Olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites Modified with Alkali Metals.// Russian Journal of Physical Chemistry. – 2000. – V. 74. – Suppl. 3. – pp. S537–S540.
5. Vosmerikov A.V., Erofeev V.I. Effect of high-temperature steam treatment on acidic and catalytic properties of Catalysts for Aromatization of lower Alkanes // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2000. – V. 74. – Suppl. 3. – P. 537 – 540.
6. Trofimova A.S., Erofeev V.I., Koval L.M. The Preparation of the lower olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites modified by Lithium // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2002. – V. 76. – N 6. – P. 922–925.
7. Trofimova A.S., Erofeev V.I., Koval L.M. Synthesis of lower olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites modified with Alkali Metals // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2000. – V. 73. – N 12. – P. 2057 – 2061.
8. Safronova S.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Catalytic activity of Ga-containing zeolite catalysts in the coupled reforming of methanol and C₃-C₄ alkanes.// Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2008. – V. 42. – № 5. – P. 550–555.
9. Ерофеев В.И., Хасанов В.В., Егорова Л.А. Получение ароматических углеводородов из низших алканов C₃-C₄ на цеолитсодержащих катализаторах. // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 10, ч. 3. – С. 433–437.
10. Ерофеев В.И., Хасанов В.В., Вайсбеккер М.С., Егорова Л.А. Конверсия попутных нефтяных газов C₃-C₄ на цеолитных катализаторах, модифицированных гетерополисоединениями состава Mo-P-Co. // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 7. – С. 7–11.
11. Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Синтетический цеолит и способ его получения. // Пат. RU № 2313486. 2007. Опубл.: 27.12.2007.
12. Pidko E.A., Santen R.A.V. Activation of light alkanes over zinc species stabilized in ZSM-5: A comprehensive DFT study. // J. Phys. Chem.: C. – 2007. – V. 111. – № 6. – P. 2643 – 2655.
13. Bhan A., Delgass W.N., Propane aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 catalysts. // Catalysis Reviews – Science and Engineering. – 2008. – V. 50. – № 1. – P. 19–151.
14. Bai L.Y., Zhou Y.M., Zhang Y.W., Liu H., Tang. Influence of Calcium Addition on Catalytic Properties of PtSn/ZSM-5 Catalyst for Propane Dehydrogenation. // Catal. Lett. – 2009. – V. 129. – P. 449–456.
15. Choudhary V.R., Mantri K., Sivadinarayana C. Influence of zeolite factors affecting zeolitic acidity on the propane aromatization activity and selectivity of Ga/H-ZSM-5.// Microporous and Mesoporous Materials. - 2000. - V. 37. - № 1-2. - P. 1–8.
16. Asachenko E.V., Rodina O.V., Ordonskii V.V., Gurev Yu.V., Ivanova I.I. Specifics of the deactivation of acid and zinc-containing propane aromatization catalysts.// Petroleum Chemistry. – 2008. – V. 48. – № 2. – P. 100 – 104.